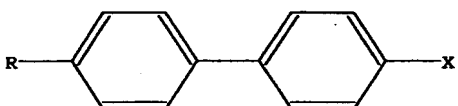
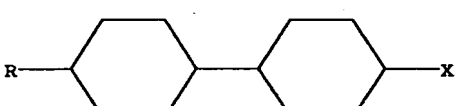
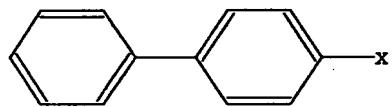
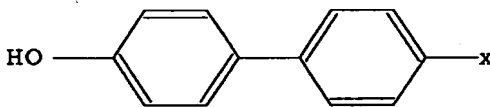
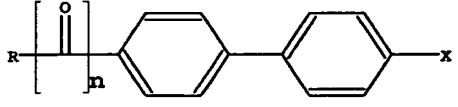
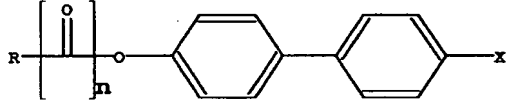
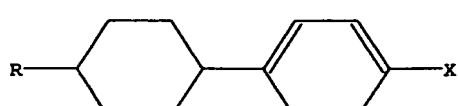
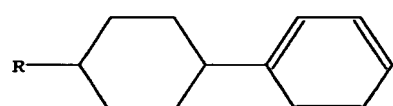
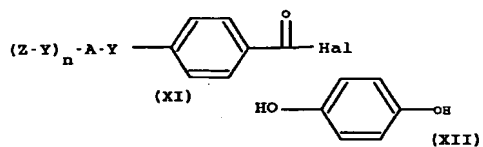
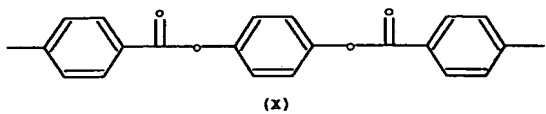


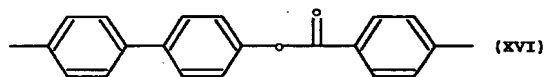
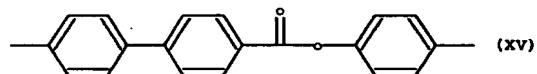
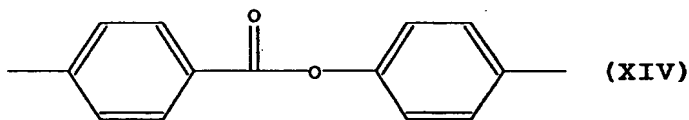
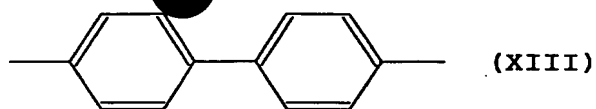
<p>96-098235/11 E14 L03 BADI 94.08.05  BASIFAG *DE 4427766-A1  94.08.05 94DE-4427766 (96.02.08) C09K 19/08, 19/30, 19/44, G02F 1/13  Prepn. of LC cpd. mixts. contg. phenyl benzene or cyclohexyl benzene and cyclohexyl cyclohexane derivs. - comprises using known methods of synthesis, improves space-time yield, reduces cost and reduces amt. of solvent needed for prepn.  C96-031816  Addnl. Data: SIEMENSMEYER K, ETZBACH K, DELAVIER P, MEYER F</p>	<p>E(10-A15F, 10-A25B, 10-E2D1, 10-E2D2, 10-E2E1, 10-E2F1, 10-F2A2, 10-G2F1, 10-G3A, 10-H1E, 10-H4A1, 10-H4A2, 10-H4C1, 10-H4D1) L(3-D1D2)</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> <p>X = 1-30C alkyl or alkoxy or alkoxycarbonyl, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, carboxyl, CN, trifluoromethyl or difluoromethyl;  R = 1-30C alkyl, alkoxy or alkylcarbonyloxy, one or more cpds. of formula</p> <p style="text-align: right;">[DE 4427766-A+</p>
<p>Prepn. of a mixture of liq. crystal cpds., in which the starting materials used are prepd. by the reaction of a statistical mixt. of monomeric liq. crystals.</p> <p><b>ADVANTAGE</b>  Improved space-time yield and reduced cost. A reduced amt. of solvent is needed in the prepn. process.</p> <p><b>PREFERRED PROCESS</b>  To produce liq. crystal mixts. contg. cpds. of formula (I) or (II):</p>	

<p>R-(CO)<sub>n</sub>-Hal</p> <p>(Hal = Cl or Br) are reacted with one or more cpds. of formula (III) or (IV) by known methods to produce cpds. of formula (V) or (VI):</p> <div style="text-align: center;">  <p>(III)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(IV)</p> </div>	<div style="text-align: center;">  <p>(V)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(VI)</p> </div> <p>n = 0 or 1.  The alkanoyl gps. RCO are converted into R gps. by known methods.  At least 3 different cpds. are introduced into the reaction and cpds. of</p> <p style="text-align: right;">[DE 4427766-A+/1</p>
---	--

<p>96-098235/11</p> <p>formula (I) are opt. hydrogenated to cpds. of formula (II).</p> <p>Cpds. of formula (VII) or (II) are produced by introducing the gp. X, which can be the same or different, into mixts. of at least 2 cpds. of formula (VIII) by known methods and then opt. hydrogenating the resulting cpds..</p> <div style="text-align: center;">  <p>(VII)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(VIII)</p> </div>	<p>To produce liq. crystal mixts. of formula (IX)</p> <p>(Z-Y)<sub>n</sub>-A-Y-M-Y-A-(Y-Z)<sub>n</sub> (IX)</p> <p>Z = polymerisable gp.;  Y = a direct bond, -O-, -CO-O-, -O-CO- or -S-;  A = for n = 0 1-20C alkyl opt. substd. with -O-, -NH-, or -N(CH<sub>3</sub>)- or for n = 1-20C alkylene opt. substd. with -O-, -NH-, or -N(CH<sub>3</sub>)-;  n = 0 or 1; and  M = mesogenic gp.:  (a) opt. different gps. of formula -A-(Y-Z)<sub>n</sub> are introduced into one or more cpds. of formula HY-M-YH by known methods to produce at least 2 cpds.; or  (b) for cpds. with M being a gp. of formula (X) in which the phenyl rings are opt. substd., reacting components of formula (XI) with hydroquinones of formula (XII) by known methods to produce at least 2 different cpds..</p> <p style="text-align: right;">[DE 4427766-A+/2</p>
--	---

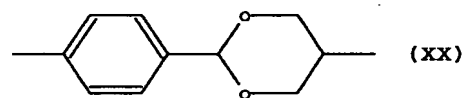
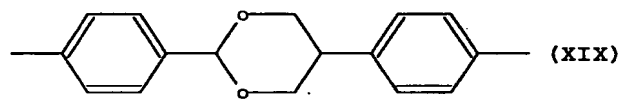
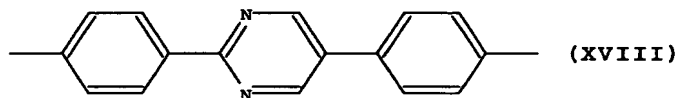
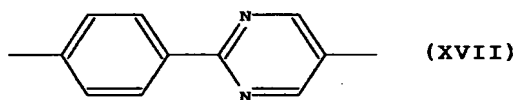


Pref. The liq. crystal mixts. comprises cpds. contg. gp. M selected from formula (XIII)-(XXII) and gp. Z selected from formula (XXIII)-(XXVII).

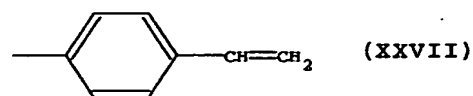
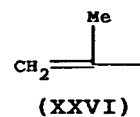
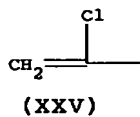
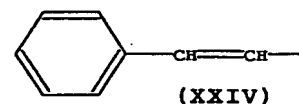
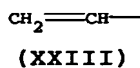
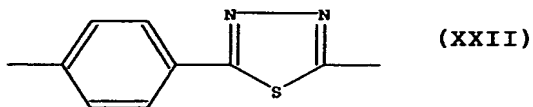
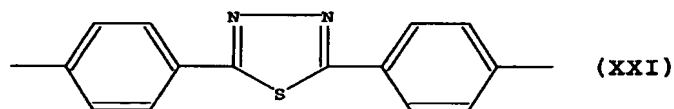


DE 4427766-A+/3

96-098235/11



DE 4427766-A+/4



#### EXAMPLE

1.64 g of 4-pentylphenol was dissolved in 50 ml of toluene and 0.95 g of pyridine. Then 1.6 g of 4-hexoxybenzoic acid chloride and

DE 4427766-A+/5

96-098235/11

0.566 g of 4-methoxybenzoic acid chloride dissolved in 4.0 ml of toluene was added and reacted at 50 °C. The prods. were purified, giving 2.8 g of a mixt. of 66.7% of 4'-pentylphenyl 4-hexoxybenzoate and 33.3% of 4'-pentylphenyl 4-methoxy benzoate (87% of theory).  
(ACRE)  
(919DwgNo.0/0)

DE 4427766-A/6

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM PATENT



WO 9604351A1

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09K 19/20, 19/30, 19/34, 19/12, 19/32</b>		A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Februar 1996 (15.02.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03002 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1995 (28.07.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 27 766.0          5. August 1994 (05.08.94)          DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). DELAVIER, Paul [DE/DE]; Mundenheimer Strasse 148, D-67061 Ludwigshafen (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL MIXTURES  (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FLÜSSIGKRISTALLINER MISCHUNGEN  (57) Abstract  Disclosed is a process for producing mixtures of liquid crystal compounds, wherein at least one of the starting components consists of a mixture of at least two compounds and this mixture is reacted, using methods that are known per se, with at least one other starting component to form a static mixture.  (57) Zusammenfassung  Verfahren zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, wobei mindestens eine der Ausgangskomponenten aus einer Mischung von mindestens zwei Verbindungen besteht und diese Mischung nach an sich bekannten Methoden mit mindestens einer weiteren Ausgangskomponente zu einer statistischen Mischung umgesetzt wird.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Mischungen

### Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Ausgangskomponenten aus einer Mischung von mindestens zwei Verbindungen besteht und diese

- 10 Mischung nach an sich bekannten Methoden mit mindestens einer weiteren Ausgangskomponente zu einer statistischen Mischung umgesetzt wird.

Flüssigkristalline Materialien weisen in der Regel als reine

- 15 Substanzen nicht die für die Anwendung gewünschten Eigenschaften auf. Erst durch Mischen von unterschiedlichen flüssigkristallinen und gewünschtenfalls auch nicht flüssigkristallinen Verbindungen ist es möglich, das Eigenschaftsspektrum des flüssigkristallinen Materials z.B. hinsichtlich der Flüssigkristall-Phasentemperaturen, elektrooptischer Schaltzeiten, Doppelbrechung oder Viskosität für die beabsichtigte Anwendung zu optimieren. Für Anwendungen in der Elektrooptik, sei es im Anwendungsbereich nematischer oder ferroelektrischer Phasen, sind in der Regel Mischungen erforderlich, die eine hohe Anzahl unterschiedlicher Verbindungen, 20 meistens deutlich mehr als zehn, enthalten. Flüssigkristalline Verbindungen gibt es mit sehr unterschiedlichen Strukturen, aber in vielen Mischungen unterscheiden sich die Komponenten nicht sehr drastisch. So sind z.B. Mischungen verschiedener Alkoxy-cyanobiphenyle, Phenylcyclohexane oder Benzoessäurephenylester beschrieben, die sich oft nur in der Länge der Seitenketten unterscheiden. Trotzdem wird für diese Mischungen zunächst jede Komponente für sich synthetisiert und gereinigt, und erst in einem anschließenden Mischungsschritt wird dann die Mischung mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil hergestellt. Viele flüssig- 30 kristalline Mischungen enthalten oft auch miteinander gemischte Komponenten verschiedener homologer Reihen, aber nahezu immer sind dabei mehrere Komponenten aus einer homologen Reihe. Auch ist bekannt, daß zur Verringerung der Fließviskosität niedermolekulare nicht flüssigkristalline Materialien zugesetzt werden.

40

Da bei den bekannten (s. z.B. DE-OS 2 927 277, DE-OS 2 636 684, DE-OS 2 702 598, DE-OS 2 701 591, DE-OS 2 747 113, DE-OS 2 907 332, EP-B-14840, sowie die deutschen Patentanmeldungen P 44 08 170.7, P 44 08 171,5 oder P 44 05 316.9)

- 45 Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Mischungen jede Einzelkomponente separat synthetisiert werden muß, ist der synthetische Aufwand sehr hoch. Insbesondere ist die Raum-Zeit-

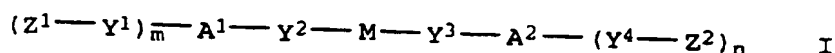
Ausbeute bei einem solchen Verfahren naturgemäß niedrig, wenn die Synthese aller Komponenten betrachtet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung flüssigkristalliner Mischungen zu finden, das weniger aufwendig ist, mit weniger Reinigungsschritten auskommt und eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute bei der Synthese aufweist.

10 Demgemäß wurde das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen gefunden.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen der allgemeinen

15 Formel I



in welcher

20

$Z^1, Z^2$  polymerisierbare Gruppen,

$Y^1, Y^2, Y^3, Y^4$  chemische Bindungen oder Brückenglieder  $-O-$ ,  $-S-$ ,  
 $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-NR-$  oder  
 $-NR-CO-$ ,

25

$R$  Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl,

$m, n$  0 oder 1,

30

$A^1$  für den Fall, daß  $m = 0$  ist, Wasserstoff, eine  $C_1-C_{30}$ -Alkylgruppe, welche durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann oder Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Difluormethyl oder für den Fall, daß  $m = 1$  ist, eine  $C_2-C_{20}$ -Alkylen-  
 35 gruppe, welche durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

40

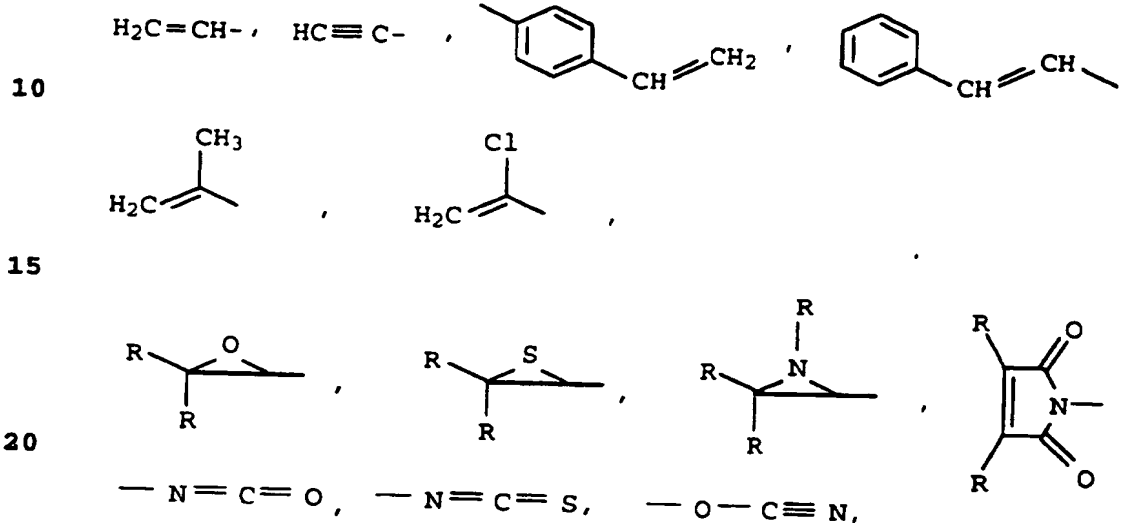
$A^2$  eine Gruppe der Definition von  $A^1$ , wobei die Bedingungen für  $m$  durch entsprechende Bedingungen für  $n$  ersetzt sind und

45 M

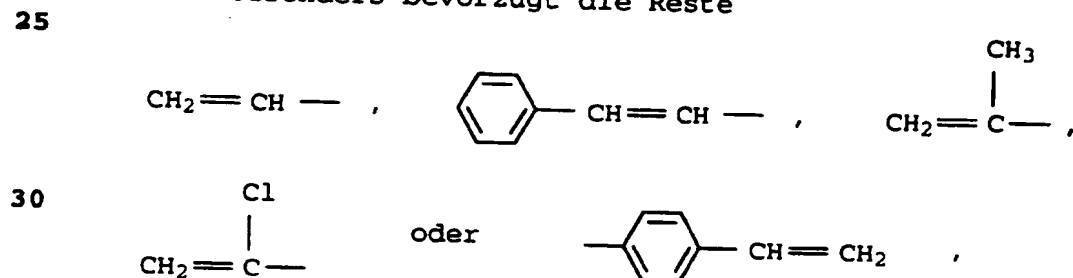
eine mesogene Gruppe, bestehend aus 2 bis 5 gesättigten oder ungesättigten fünf- bis siebengliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Gruppen, die durch

gleiche oder verschiedene Brückenglieder der Definition von  $Y^1 - Y^4$  verbunden sind, bedeuten.

Diese Verbindungen können polymerisierbare Reste  $Z^1$  oder  $Z^2$  enthalten. Bevorzugte Reste  $Z^1$  oder  $Z^2$  sind beispielsweise



darunter besonders bevorzugt die Reste



(die endständigen Striche bedeuten freie Valenzen)

wobei die Reste R Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen bedeuten und gleich oder verschieden sein können.

Die verschiedenen Gruppen  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  und M der Verbindungen I sind durch Brückenglieder  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  verbunden. Bevorzugte Brückenglieder sind Sauerstoff,  $-O-CO-$  und  $-CO-O-$ .

Für den Fall, daß m und/oder n = 0 ist, können die Gruppen  $A^1$  bzw.  $A^2$  Wasserstoff oder  $C_1-C_{30}$ -Alkylgruppen sein.

Als solche Reste  $A^1$  bzw.  $A^2$  kommen beispielsweise in Betracht:



Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen (vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285)).

Bevorzugt sind davon Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 4 bis 12 C-Atomen.

15

Weiterhin sind lineare Alkylgruppen bevorzugt.

Die Alkylgruppen können auch durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nicht benachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein. Als solche Gruppen A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> kommen beispielsweise in Betracht:

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl sowie die entsprechenden Reste, die statt Sauerstoff Imino-, Methylimino-, Ethylimino-, Propylimino- oder Butyliminogruppen enthalten.

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> können weiterhin Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor und Brom sein. Ist jedoch einer der Reste A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> ein Halogen oder ein anderer Rest von geringer Größe wie Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl oder Propyl, so ist der andere Rest A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> bevorzugt ein längererkettiger Alkyl- oder Alkylenrest.

Für den Fall, daß m und/oder n = 1 ist, ist A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe, welche durch Sauerstoff in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann. Als solche Gruppen A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> kommen z.B. alle die Gruppen in Betracht, die sich von den für den Fall von m und/oder n = 0 genannten Alkylresten mit 2 bis 20 C-Atomen ableiten sowie von der dort genannten durch Sauerstoff, Imino- oder Alkyliminogruppen unterbrochenen Alkylgruppen.

## 5

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen.  
Insbesondere kommen Gruppen der Formel



5

in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

T gesättigte oder ungesättigte fünf- bis siebengliedrige  
carbocyclische oder heterocyclische Gruppen,

10

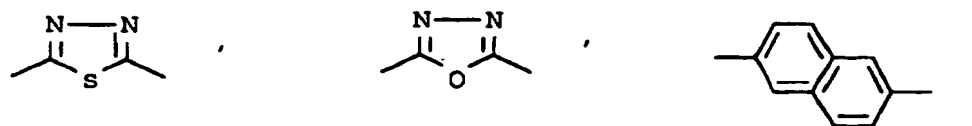
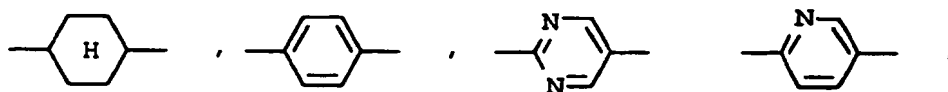
$Y^5$  Brückenglieder gemäß der Definition für  $Y^1$ - $Y^4$ ,

r 1 bis 4,

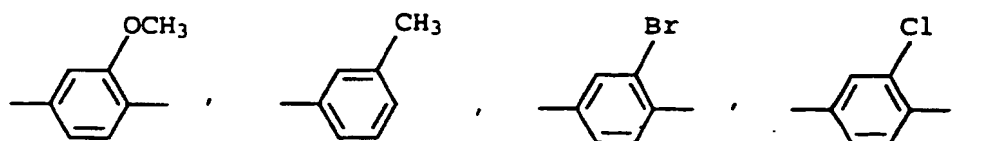
15 wobei die Reste T und  $Y^5$  gleich oder verschieden sein können.

Vorzugsweise ist r 1 oder 2.

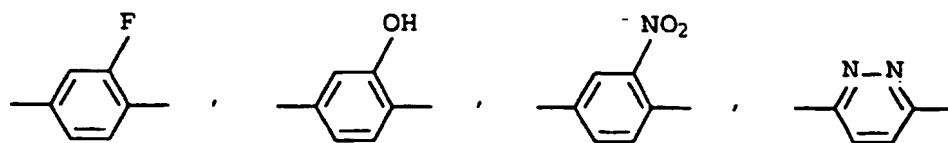
Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy  
20 oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T  
sind:



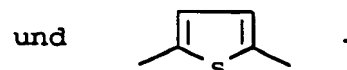
30



35

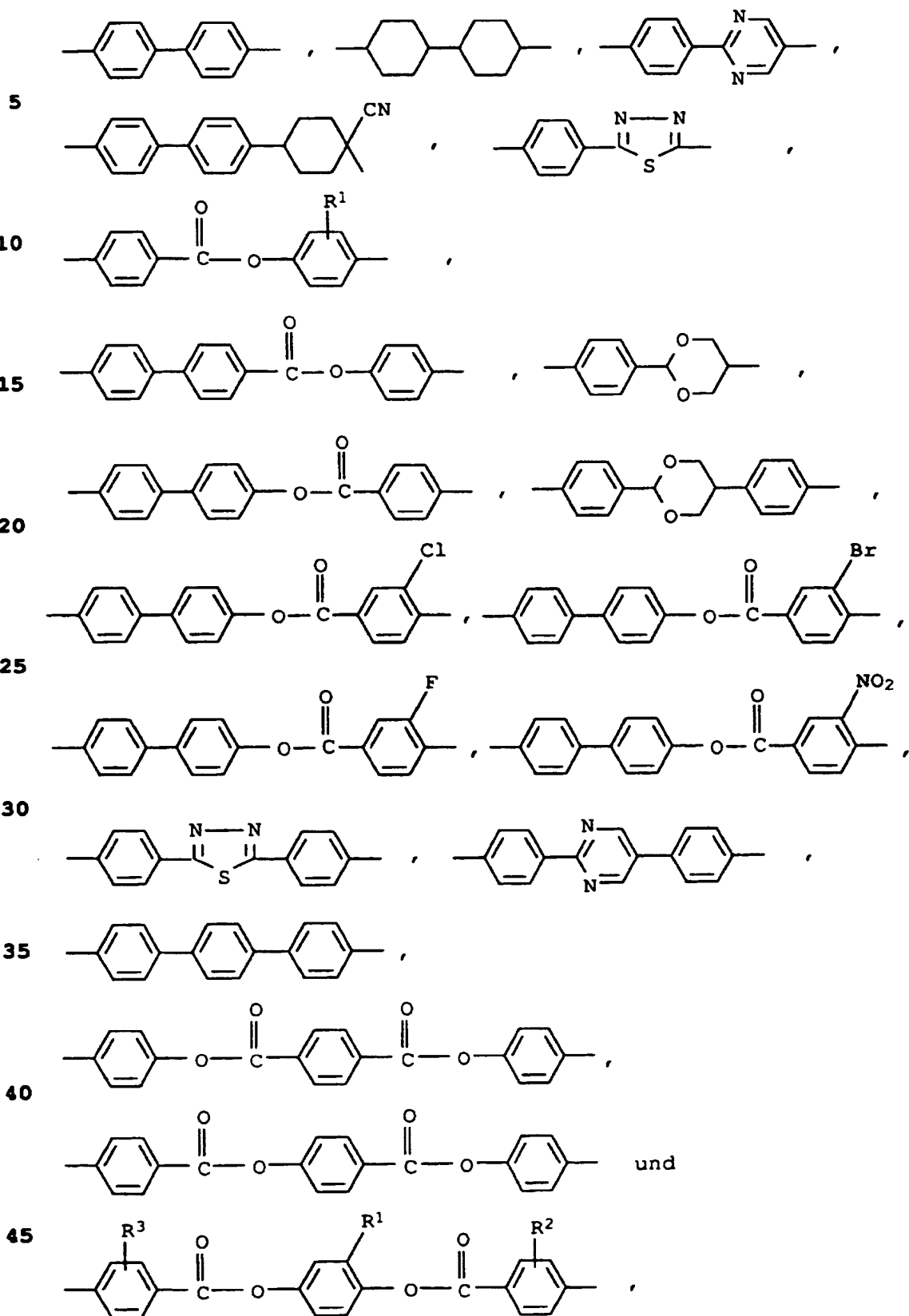


40



45

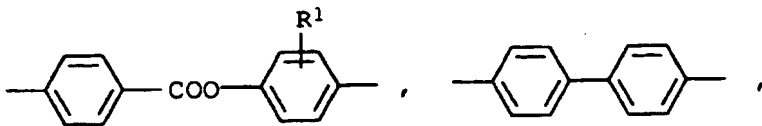
Besonders bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z.B.:



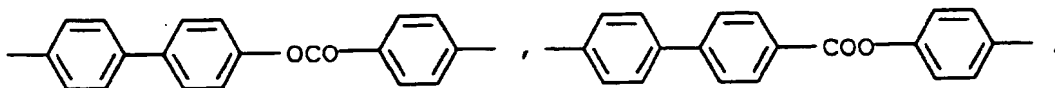
wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff,  $OCH_3$ ,  $CH_3$ ,  $F$ ,  $Cl$  oder  $Br$  bedeuten, .

darunter wiederum besonders bevorzugt die Gruppen

5



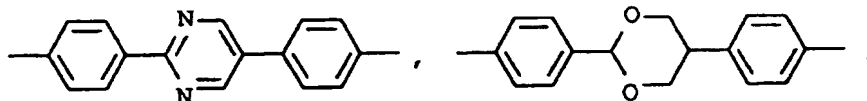
10



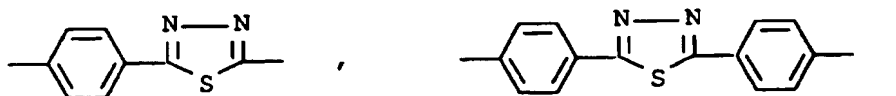
15



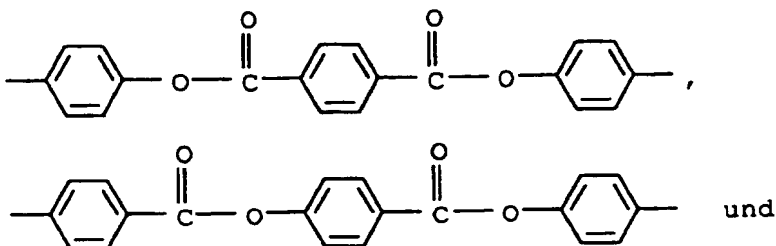
20



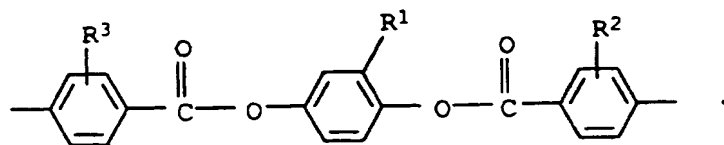
25



30



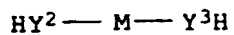
35



Das Verfahren zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner  
40 Verbindungen der allgemeinen Formel I ist beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine oder mehrere der Verbindungen IIa

45



IIa

nach an sich bekannten Methoden mit, falls nur eine Verbindung IIa eingesetzt wird, mehreren Verbindungen IIIa oder, falls mehrere Verbindungen IIa eingesetzt werden, mindestens einer Verbindung IIIa

5



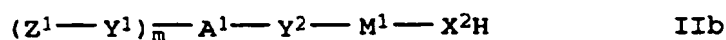
umsetzt, wobei

10  $X^1$  Hydroxy, Amino, Carboxyl oder eine andere kondensationsfähige Gruppe oder Halogen oder eine andere Austrittsgruppe bedeutet

oder

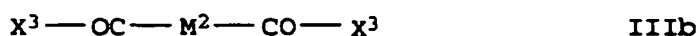
15

b) eine oder mehrere Verbindungen IIb



20 nach an sich bekannten Methoden mit, falls nur eine Verbindung IIb eingesetzt wird, mehreren Verbindungen IIIb oder, falls mehrere Verbindungen IIb eingesetzt werden, mindestens einer Verbindung IIIb

25



umsetzt, wobei

30

$M^1$  und  $M^2$  Bestandteile der mesogenen Gruppen M, bestehend aus 1 bis 2 gesättigten oder ungesättigten fünf- bis siebengliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Gruppen, wobei für den Fall, daß  $M^1$  und/oder  $M^2$  aus zwei solcher Gruppen besteht, diese durch ein Brückenglied der Definition von  $Y^1$  verbunden sind,

35

$X^2$  O, S oder NR und

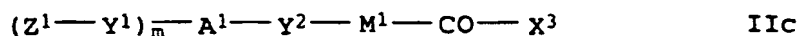
$X^3$  Halogen oder OH bedeutet

40

oder

c) eine oder mehrere Verbindungen IIc

45



nach an sich bekannten Methoden mit, falls nur eine Verbindung IIc eingesetzt wird, mehreren Verbindungen IIIc oder, falls mehrere Verbindungen IIc eingesetzt werden, mindestens einer Verbindung IIIc

5



IIIc

umsetzt.

- 10 Die drei Varianten a), b) und c) haben gemeinsam, daß mindestens eine der Ausgangskomponenten aus mehr als einer Verbindung besteht, wobei diese Verbindungen jedoch die angegebenen homologen Strukturen besitzen. Bevorzugt bestehen die multiplen Ausgangskomponenten aus 2 bis 10, besonders bevorzugt aus 3 bis 8 verschiedenen homologen Verbindungen.

Die Mengenverhältnisse der Verbindungen innerhalb einer multiplen Komponente richten sich nach den Eigenschaften, die man für die flüssigkristalline Mischung erzielen will. Es ist vorteilhaft,

- 20 durch Variation der Mengenverhältnisse die gewünschten Eigenschaften zu optimieren. Die einzelnen Verbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 1 bis 99 Mol-%, bevorzugt von 5 bis 95 Mol-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Summe der Verbindungen einer Komponente, eingesetzt.

25

Die Komponenten IIa und IIIa, IIb und IIIb bzw. IIc und IIIc werden im allgemeinen in einem Verhältnis von 20:1 bis 1:20 eingesetzt, bevorzugt in einem Verhältnis von 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt in einem annähernd stöchiometrischen Verhältnis.

30

Die Umsetzungen werden im allgemeinen in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen. Als Lösungsmittel eignen sich besonders mäßig polare aprotische Lösungsmittel wie Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Aceton, Methylethyl-

- 35 keton oder Propylethylketon.

Die Umsetzungen werden vorteilhaft bei Temperaturen von 10°C bis 150°C durchgeführt, bevorzugt zwischen 30 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C. Im allgemeinen wird bei Atmosphären-

- 40 druck gearbeitet.

Die Eigenschaften der entstehenden flüssigkristallinen Mischungen werden geprägt von der Anzahl, den Mengenverhältnissen sowie den strukturellen Unterschieden der eingesetzten Verbindungen.

- 45 Besonders geeignet ist als strukturelle Variation z.B. der Einsatz von Verbindungen mit verschiedener Länge der Gruppen A<sup>1</sup> bzw. A<sup>2</sup> oder verschiedener Substitutionsmuster.

Die Varianten a), b) und c) unterscheiden sich durch denjenigen Syntheseschritt, in dem durch Einsatz multipler Ausgangskomponenten ein statistisches Gemisch verschiedener Verbindungen erzeugt wird.

5

Nach Variante a) wird das statistische Gemisch durch Reaktion der mit  $Y^2H$  und  $Y^3H$  substituierten mesogenen Gruppe mit einer Verbindung IIIa



10

erzeugt.  $X^1$  ist eine kondensationsfähige Gruppe wie z.B. Hydroxy, Amino oder Carboxyl oder eine in einer nukleophilen Substitutionsreaktion leicht austretende Gruppe wie z.B. Br, J oder Tosylat. Eine Kondensationsreaktion kann nach allgemein bekannten

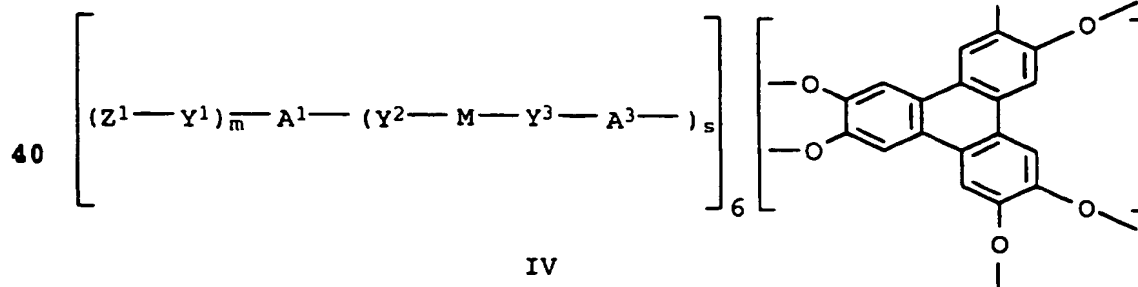
15 Methoden beispielsweise mit Hilfe von Carbodiimiden oder anderen Kondensationsmitteln durchgeführt werden und ist besonders geeignet zur Erzeugung einer Ester- oder Amidbindung.

Nach der Variante b) wird das statistische Gemisch beim Aufbau  
20 der mesogenen Gruppe M erzeugt, wobei ein zentraler Teil  $M^2$  der mesogenen Gruppe M, welcher zweifach mit Carboxyl- oder Säurehalogenidgruppen substituiert ist, als eine Ausgangskomponente dient. Die zweite Komponente trägt an den Molekülteilen  $M^1$   
Hydroxy-, Mercapto-, Amino- oder Alkylaminogruppen, welche in  
25 bekannter Weise mit den Carboxyl- oder Säurehalogenidgruppen von  $M^2$  reagieren können.

Nach Variante c) wird das statistische Gemisch ebenfalls beim Aufbau der mesogenen Gruppe M erzeugt, die reaktiven Gruppen von  
30  $M^1$  und  $M^2$  sind jedoch im Vergleich zur Variante b) vertauscht.

Weiterhin eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren z.B. zur Herstellung der Verbindungen IV

35



45 in welcher für

$Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $A^1$ ,  $M$  und  $m$  die oben angegebenen Definitionen gelten und

$s$  0 oder 1 und

5

$A^3$  eine  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkylengruppe, welche durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, bedeutet,

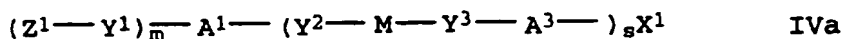
10 wobei die Reste  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $A^1$ ,  $A^3$  und  $M$  sowie die Variablen  $m$  und  $s$ , da sie 6 mal in der Formel vorkommen, gleich oder verschieden sein können.

Als Gruppe  $A^3$  kommen dabei die gleichen Gruppen in Betracht, wie 15 sie für  $A^1$  und  $A^2$  für den Fall, daß  $m = 1$  ist, genannt wurden.

Als Gruppe  $M$  kommen außer den für die Verbindungen I genannten mesogenen Gruppen hier besonders bevorzugt substituierte Triphenylenreste in Betracht.

20

Ein statistisches Gemisch verschiedener Verbindungen IV wird dadurch erzeugt, daß man mehrere Verbindungen IVa

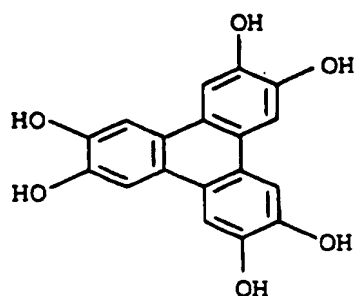


25

wobei  $X^1$  die oben angegebene Bedeutung hat

nach an sich bekannten Methoden mit 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (IVb)

30



IVb

35

umsetzt.

40

Die Umsetzung kann nach den gleichen Methoden, wie für die Umsetzung von IIa mit IIIa beschrieben, durchgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Eigenschaften der 45 flüssigkristallinen Mischungen ist die Hydrierung des statistisch erzeugten Gemisches. Die Hydrierung kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen. Eine Hydrierung eignet sich besonders zur



Überführung aromatischer Ringstrukturen innerhalb der mesogenen Gruppe M in gesättigte Ringstrukturen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß  
5 hergestellten Mischungen gegenüber konventionell hergestellten Mischungen keinerlei Nachteile aufweisen, da sie sich auch bezüglich der Reinigungsmöglichkeiten praktisch wie Einzelverbindungen, insbesondere bei Chromatographieverfahren wie HPLC und MPLC, verhalten.

10

Der große Vorteil gegenüber der Herstellung von Einzelverbindungen zur Herstellung der Mischungen besteht in der vereinfachten Synthese, da in der Regel nur eine Mischung anstelle vieler Einzelverbindungen hergestellt werden muß. Raum-Zeit-Ausbeute  
15 und Lösungsmittelverbrauch sind daher beim erfindungsgemäßen Verfahren deutlich günstiger.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es darüber hinaus, Mischungen herzustellen, die auf konventionellem Wege nicht oder  
20 nur mit sehr großem Aufwand zugänglich sind, da der Synthesaufwand nach dem herkömmlichen Verfahren der Einzelkomponentensynthesen z.B. bei der Variation mehrerer Einsatzkomponenten exponentiell mit der Komplexität der Mischung steigt.

25 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich dagegen leicht komplexe Gemische mit für die Anwendung optimierten Eigenschaften, z.B. hinsichtlich der Viskosität, Schaltzeit, Phasenzustandsbereiche, Doppelbrechung oder der dielektrischen Anisotropie, herstellen.

30

Beispiele

Im folgenden seien einige, allgemein genutzte Abkürzungen aufgeführt:

35

K kristalline Phase,  
S smektische Phase,  
N nematische Phase,  
I isotrope Phase.

40

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden in einem Mettler Mikroskopheiztisch (FP800/84) in Verbindung mit einem Leitz Polarisationsmikroskop (Ortholux-Pol-II) bestimmt.

45

## 13

Die %-Angaben bei den Zusammensetzungen der Mischungen beziehen sich alle auf Massenprozent. Hiervon abweichende Angaben sind als Einheit angegeben.

- 5 Alle Ausgangsmaterialien sind in der Literatur beschrieben, so daß hier nicht näher auf deren Synthese eingegangen werden muß. Beschrieben sind explizit die Stufen der Synthese, bei denen die Mischungen erzeugt werden.

## 10 Beispiel 1

Synthese von Mischung 1, bestehend aus

- 66,7 % 4-Hexoxybenzoesäure-(4'-pentyphenyl)-ester  
15 33,3 % 4-Methoxybenzoesäure-(4'-pentyphenyl)-ester

- 1,64 g (0,01 mol) 4-Pentyphenol wurden in 50 ml Toluol und 0,95 g (0,012 mol) Pyridin gelöst. Bei 50°C wird dann eine Lösung von 1,60 g (0,00667 mol) 4-Hexoxybenzoesäurechlorid und 0,566 g  
20 (0,00333 mol) 4-Methoxybenzoesäurechlorid gelöst in 40 ml Toluol zugetropft. Nach der Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 50 ml Wasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Ausschütteln mit konzentrierter Kalilauge und anschließendem Neutralisieren wird die organische Phase wiederum  
25 abgetrennt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Ausbeute an Mischung 1 beträgt 2,8 g (87 % der Theorie).

Phasenverhalten: N 49,1 I

## 30

## Beispiel 2

Synthese von Mischung 2, bestehend aus

- 35 29 % 4-[trans-4-propylcyclohexyl]-benzonitril  
41 % 4-[trans-4-pentylcyclohexyl]-benzonitril  
30 % 4-[trans-4-heptylcyclohexyl]-benzonitril

- a) Zu einer Lösung von 18,1 g (0,1 mol) Phenylmagnesiumbromid in  
40 200 ml Diethylether werden unter Rühren 3,61 g (0,0258 mol) 4-Propylcyclohexanon, 5,5 g (0,03272 mol) Pentylcyclohexanon und 4,22 g (0,022 mol) Heptylcyclohexanon, gelöst in Diethylether zugetropft. Man erhitzt 2 h auf dem Wasserbad, läßt danach abkühlen und hydrolysiert durch Zugabe von 200 g  
45 zerstoßenem Eis. Anschließend gibt man soviel gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, daß sich der Niederschlag gerade löst. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige

## 14

Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum eingeeengt. Die ungefähr im Verhältnis 1:1 entstandenen cis/trans-isomeren 4-Alkyl-1-phenylcyclohexanole werden an einer mit Kieselgel 60 gefüllten Säule getrennt (Eluent: Petrolether, Siedebereich 50 bis 70°C, der einen bis zu 15 % ansteigenden Anteil an Diethylether enthält). Man hydriert das cis-Produkt mit H<sub>2</sub>/Raney Nickel in Ethanol unter Retention und das trans-Produkt mit Palladium/Aktivkohle (10 % Pd) in Ethanol unter Inversion.

Ausbeute: 12,51 g

b) Das Produktgemisch aus a) wird vereinigt und dann nach Friedel-Crafts acetyliert. Hierzu wird 1,2-Dichlorethan mit 7,21 g (0,054 mol) Aluminiumchlorid versetzt. Unter Kühlung mit Eiswasser werden zu dieser Suspension vorsichtig 3,7 g (0,047 mol) Acetylchlorid und anschließend das Hydrierungsprodukt gelöst in Dichlorethan so zugetropft, daß die Innentemperatur stets bei ungefähr 20°C bleibt. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht gießt man den Kolbeninhalt vorsichtig auf Eiswasser und bringt ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konzentrierter Salzsäure in Lösung. Dann wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zuerst mit verdünnter Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Toluol/Essigester 3:1).

Durch anschließende Haloformreaktion wird das gebildete Produktgemisch in die Carbonsäure überführt. Die Carbonsäurefunktion wird anschließend über das Amid und anschließende Dehydratisierung mit POCl<sub>3</sub> in die Nitrilgruppe überführt.

Ausbeute: 7,8 g

Phasenverhalten: N 37 I

Beispiel 3

40

Synthese von Mischung 3, bestehend aus

30 % 2-(4-Hexoxyphenyl)-5-octyl-pyrimidin

30 % 2-(4-Heptoxyphenyl)-5-octyl-pyrimidin

45 40 % 2-(4-Octoxyphenyl)-5-octyl-pyrimidin

## 15

70,75 g (0,25 mol) 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-octylpyrimidin, 9,88 g (0,082 mol) 1-Chlorhexan, 10,63 g (0,079 mol) 1-Chlorheptan, 14,85 g (0,1 mol) 1-Chloroctan, 41,5 g (0,3 mol) Kaliumcarbonat und 1 g Kaliumiodid werden in 500 ml DMF gelöst und 4 h bei 80°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit erst mit halbkonzentrierter HCl und dann mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Essigester (3/1) als Laufmittel wurden nach dem Einengen 94,7 g der Mischung 3 erhalten.

## Beispiel 4

15 Synthese von Mischung 4, bestehend aus

- 11,12 % 1-[4'-(4"-Acryloxyethoxy)-benzoyloxy]-4-4'-(2"-acryloxybutoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 11,11 % 1-[4'-(4"-Acryloxybutoxy)-benzoyloxy]-4-4'-(2"-acryloxybutoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 20 11,11 % 1-[4'-(4"-Acryloxyethoxy)-benzoyloxy]-4-4'-(2"-acryloxyhexoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 11,11 % 1-[4'-(4"-Acryloxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-4'-(2"-acryloxyethoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 25 11,11 % 1-[4'-(4"-Acryloxybutoxy)-benzoyloxy]-4-4'-(2"-acryloxyhexoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 11,11 % 1-[4'-(4"-Acryloxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-4'-(2"-acryloxybutoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 11,11 % Bis-1,4-[4'-(4"-Acryloxybutoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 30 11,11 % Bis-1,4-[4'-(4"-Acryloxyhexoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 11,11 % Bis-1,4-[4'-(4"-Acryloxyethoxy)-benzoyloxy]-3-chlorbenzol  
 In 100 ml Pyridin werden 14,4 g (0,1 mol) 2-Chlor-hydrochinon gelöst. Bei Raumtemperatur wird langsam eine Lösung von 19,92 g (0,0666 mol) 4-(o-Acryloxyethoxy)-benzoesäurechlorid, 35 18,78 g (0,0666 mol) 4-(o-Acryloxybutoxy)-benzoesäurechlorid und 20,65 g (0,0666 mol) 4-(o-Acryloxyhexoxy)-benzoesäurechlorid in 100 ml Toluol zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 h gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch aus Eis und konzentrierter Salzsäure gegeben und die organische Phase abgetrennt. Diese wird neutralisiert und anschließend mehrmals mit einer Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt. Zum Abschluß wird die organische Phase 40 neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel 45

abgezogen. Die Ausbeute an Mischung 4 betrug 54,1 g (= 85 % der Theorie).

Phasenverhalten: N 91 bis 98°C I

5

### Beispiel 5

Synthese von Mischung 5, bestehend aus

- 10 15 % 4'-n-Propyl-4-cyanobiphenyl
- 53 % 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphenyl
- 32 % 4'-n-Heptyl-4-cyanobiphenyl

23,31 g (0,1 mol) 4-Brombiphenyl sowie 17,5 g (0,125 mol)

- 15 Aluminiumtrichlorid wurden in trockenem Nitrobenzol dispergiert. Eine Mischung aus 1,57 g (0,017 mol) Propanoylchlorid, 6,5 g (0,054 mol) Pentanoylchlorid und 4,31 g (0,029 mol) Heptanoylchlorid wird tropfenweise so in die Mischung gegeben, daß die Temperatur nicht über 20°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird
- 20 18 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf eine Mischung aus Eis und Wasser gegeben. Die resultierende Suspension wird 30 min gerührt und die Nitrobenzolschicht nach Zugabe von Chloroform abgetrennt. Die Lösungsmittel werden durch Destillation oder Wasserdampfdestillation abgetrennt. Der Rückstand wird in Toluol
- 25 aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel 60 säulenchromatographisch mit Petrolether/Essigester 9:1 gereinigt. Die Ausbeute beträgt 18 g. Die spektroskopischen Daten entsprechen der Mischung der Verbindung.

30

- 15 g der so synthetisierten Mischung werden in Diethylenglykol gelöst, mit 7 ml 90 %igem Hydrazinhydrat und 9 g Kaliumhydroxid versetzt und auf 100°C erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung unter Abdestillieren von
  - 35 Lösungsmittel auf 180°C erhitzt, bis das Volumen ungefähr 14 ml beträgt. Während des Abkühlens wird das organische Material in Toluol aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Zur Ent-
  - 40 fernung gelblicher Verunreinigungen wird heiß filtriert, das Ethanol wird dann am Vakuum abgezogen.
- Ausbeute: 12,1 g.

- 11 g der so synthetisierten Mischung gelöst in DMF werden mit
- 45 5,57 g Kupfer-(I)-cyanid für 12 h zum Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlens wird die Reaktionsmischung mit Eisenchlorid, konzentrierter Salzsäure und Wasser versetzt und die resultierende

17

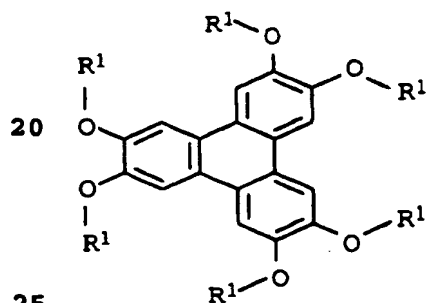
Mischung ca. 20 min bei 60 bis 75°C gerührt. Die organische Phase wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die resultierende organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Chloroform als Elutionsmittel) wird die Mischung gereinigt. Durch anschließende Vakuumdestillation wird eine Hochreinigung durchgeführt. Es wird eine Fraktion isoliert, die bei Badtemperaturen zwischen 120 und 130°C übergeht. Die Ausbeute an farblosem Produkt beträgt 6,1 g.

10

Phasenverhalten: N 51,7 I

Beispiel 6

15 Synthese von Mischung 6, bestehend aus:



wobei  $\text{R}^1$  zu

43 %  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

und

57 %  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$

bedeutet.

4,86 g (0,015 mol) Hexahydroxytriphenylen wurden in sauerstofffreiem, absolutem DMF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 8,66 g (0,0525 mol) Bromhexan, 9,4 g (0,0525 mol) Bromethylacrylat, 14,4 g (0,105 mol) Kaliumcarbonat sowie 0,19 g Phenotiazin gegeben und 6 h bei 80°C gerührt. Nach Abschluß der Reaktion wurde auf kalte verdünnte Salzsäure gefällt, abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Anschließend wurde chromatographisch gereinigt und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen.

35

Ausbeute: 10,9 g

Nach NMR-Analyse enthält die Mischung, statistisch angebunden, 43 % Hexyloxy und 57 % Ethylacrylat Seitenketten.

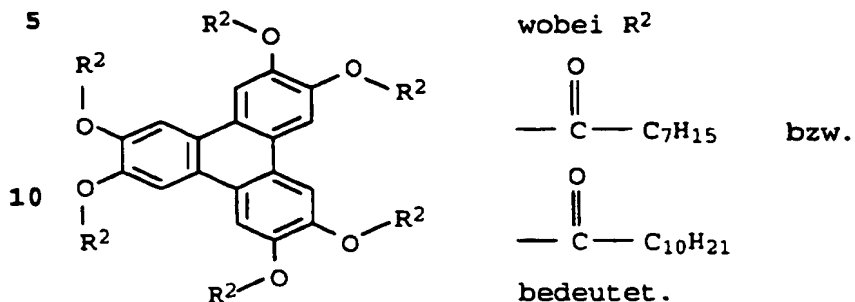
40

Die Mischung weist eine diskotisch hexagonal geordnete Phase auf.

45

## Beispiel 7

Synthese von Mischung 7, bestehend aus:



- 15 6,6 g (0,02 mol) Hexahydroxytriphenylen wurden in sauerstoff-  
freiem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,12 mol Pyridin  
und eine Lösung aus 14,4 g (0,066 mol) Undecansäurechlorid und  
11,6 g (0,066 mol) Octansäurechlorid gelöst in 100 ml Toluol  
gegeben. Nach Abschluß der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch  
20 vorsichtig in Eiswasser gegeben und der resultierende Nieder-  
schlag abgesaugt. Nach chromatographischer Reinigung wurden  
16,4 g Mischung erhalten (Ausbeute: 63 %).

Die Mischung weist eine diskotisch flüssigkristalline Phase auf.

25

30

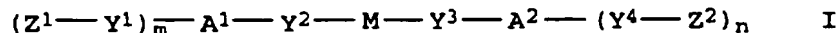
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Ausgangskomponenten aus einer Mischung von mindestens zwei Verbindungen besteht und diese Mischung nach an sich bekannten Methoden mit mindestens einer weiteren Ausgangskomponente zu einer statistischen Mischung umgesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Ausgangskomponenten aus einer Mischung von mindestens zwei Verbindungen besteht und diese Mischung nach an sich bekannten Methoden mit mindestens einer weiteren Ausgangskomponente zu einer statistischen Mischung umgesetzt wird und die entstandene Mischung anschließend einer Hydrierungsaktion unterworfen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen der allgemeinen Formel I



in welcher

$Z^1, Z^2$  polymerisierbare Gruppen,

$Y^1, Y^2, Y^3, Y^4$  chemische Bindungen oder Brückenglieder  $-O-$ ,  
 $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  
 $-CO-NR-$  oder  $-NR-CO-$ ,

R Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl,

m, n 0 oder 1,

$A^1$  für den Fall, daß  $m = 0$  ist, Wasserstoff, eine  $C_1-C_{30}$ -Alkylgruppe, welche durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, oder Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Difluormethyl oder für den Fall, daß  $m = 1$  ist, eine  $C_2-C_{20}$ -Alkylengruppe, welche durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,



## 20

A<sup>2</sup> eine Gruppe der Definition von A<sup>1</sup>, wobei die Bedingungen für m durch entsprechende Bedingungen für n ersetzt sind und

5 M eine mesogene Gruppe, bestehend aus 2 bis 5 gesättigten oder ungesättigten fünf- bis sieben-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Gruppen, die durch gleiche oder verschiedene Brückenglieder der Definition von Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> verbunden  
10 sind, bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man

15 a) eine oder mehrere der Verbindungen IIa



20 nach an sich bekannten Methoden mit, falls nur eine Verbindung IIa eingesetzt wird, mehreren Verbindungen IIIa oder, falls mehrere Verbindungen IIa eingesetzt werden, mindestens einer Verbindung IIIa

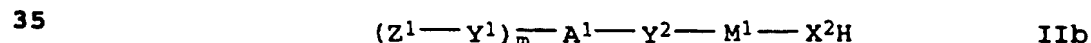


25 umgesetzt, wobei

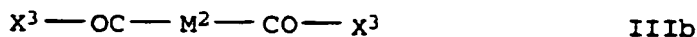
X<sup>1</sup> Hydroxy, Amino, Carboxyl oder eine andere kondensationsfähige Gruppe oder Halogen oder eine andere Austrittsgruppe bedeutet

30 oder

b) eine oder mehrere Verbindungen IIb



40 nach an sich bekannten Methoden mit, falls nur eine Verbindung IIb eingesetzt wird, mehreren Verbindungen IIIb oder, falls mehrere Verbindungen IIb eingesetzt werden, mindestens einer Verbindung IIIb



45 umgesetzt; wobei

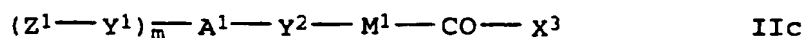
## 21

M<sup>1</sup> und M<sup>2</sup> Bestandteile der mesogenen Gruppen M, bestehend aus 1 bis 2 gesättigten oder ungesättigten fünf- bis siebengliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Gruppen bedeuten, wobei für den Fall, daß M<sup>1</sup> und/oder M<sup>2</sup> aus zwei solcher Gruppen besteht, diese durch ein Brückenglied der Definition von Y<sup>1</sup> - Y<sup>4</sup> verbunden sind,

10 X<sup>2</sup> O, S oder NR und  
X<sup>3</sup> Halogen oder OH bedeutet

oder

15 c) eine oder mehrere Verbindungen IIc

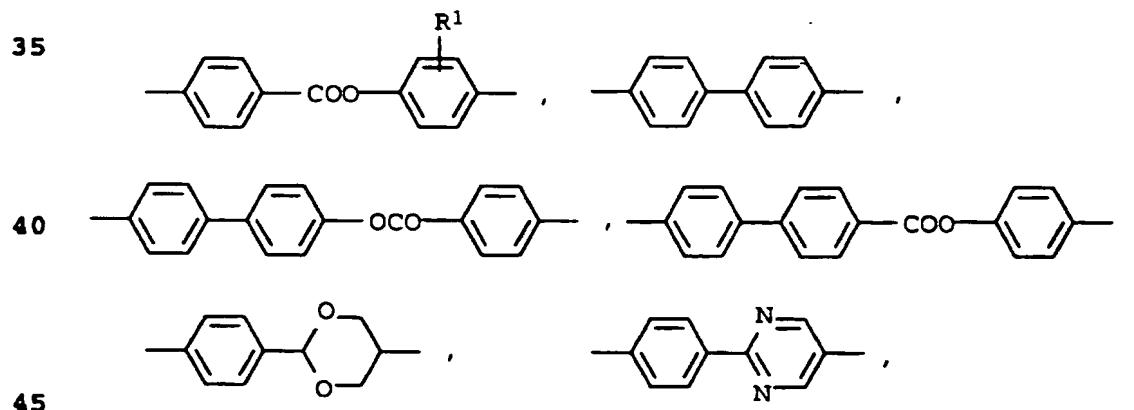


20 nach an sich bekannten Methoden mit, falls nur eine Verbindung IIc eingesetzt wird, mehreren Verbindungen IIc oder, falls mehrere Verbindungen IIc eingesetzt werden, mindestens einer Verbindung IIc

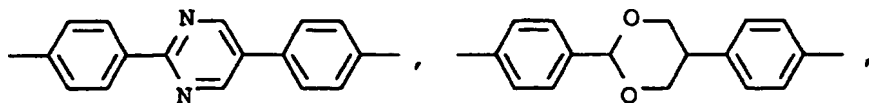


umsetzt.

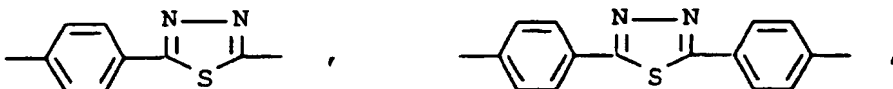
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
30 Mischungen herstellt, die flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, in denen M eine der folgenden Strukturen bedeutet:



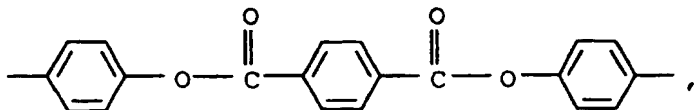
22



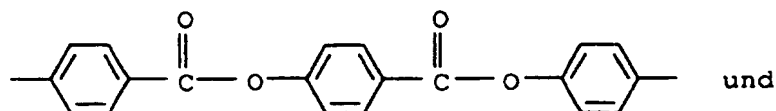
5



10

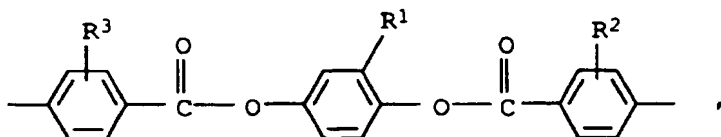


15



und

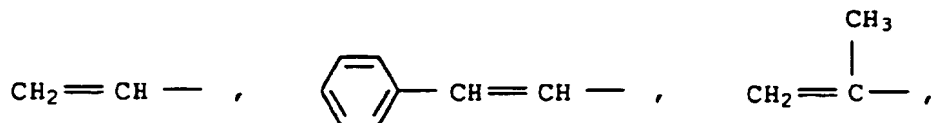
20



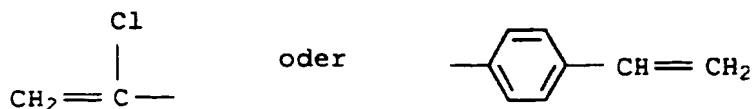
wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff,  $OCH_3$ ,  $CH_3$ , F, Cl oder Br bedeuten.

- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen herstellt, die flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, in denen  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  eine der folgenden Strukturen bedeuten:

30



35



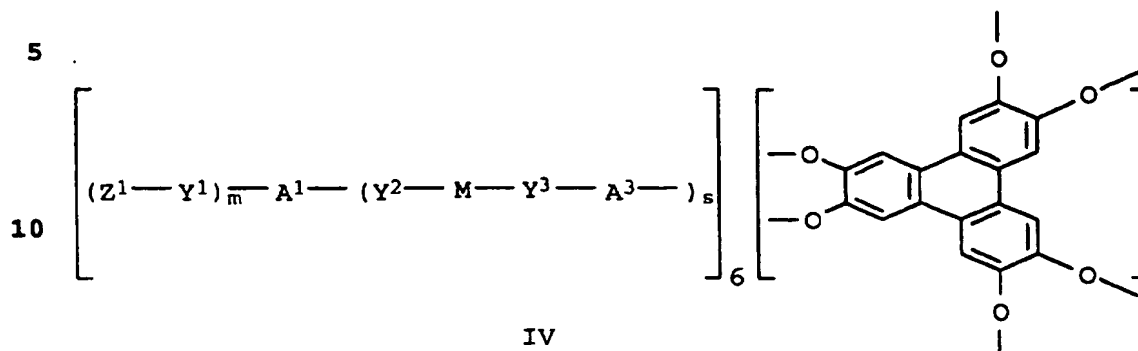
oder

40

45

## 23

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen der allgemeinen Formel IV



15 in welcher für

$Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $A^1$ ,  $M$  und  $m$  die Definitionen von Anspruch 3 gelten und

20  $s$  0 oder 1 und

$A^3$  eine  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkylengruppe, welche durch Sauerstoffe in Etherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, bedeutet,

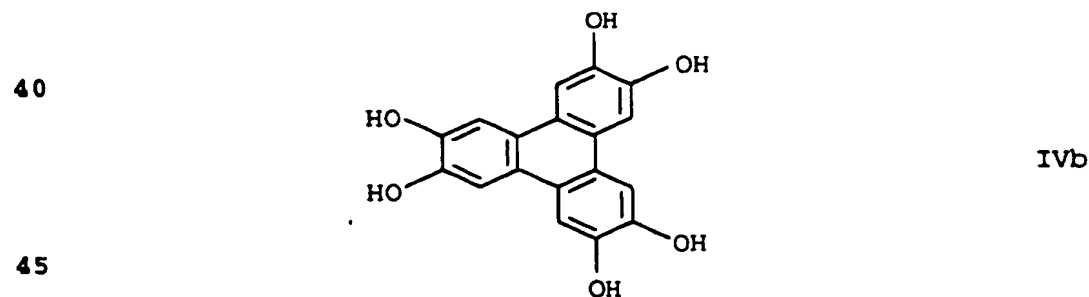
25 wobei die Reste  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $A^1$ ,  $A^3$  und  $M$  sowie die Variablen  $m$  und  $s$ , da sie 6 mal in der Formel vorkommen, gleich oder verschieden sein können,

30 dadurch gekennzeichnet, daß man mehrere der Verbindungen IVa



wobei  $X^1$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung hat,

35 nach an sich bekannten Methoden mit 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy-triphenylen (IVb)



umsetzt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- application No  
PC./EP 95/03002

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K19/20 C09K19/30 C09K19/34 C09K19/12 C09K19/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 431 934 (MONTEDIPE S.R.L.) 12 June 1991 see the whole document ---	1,2,6
X	LIWUID CRYSTALS, vol.13, no.4, 1993, LONDON GB pages 471 - 482 S. BONSIGNORE 'Influence of steric interactions and random side chain variations on the mesomorphic properties of bowlic mesogens' see the whole document --- -/--	1,2,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1995

Date of mailing of the international search report

04.12.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/03002

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol.113, no.23, 1991, WASHINGTON, DC US pages 8577 - 8583 DAVID M. COLLARD 'Structure-property relationships for the thermal phase behavior of dicotic liquid crystals: the effect of branching and unsaturation in the side chains of disklike molecules' see page 8582, column 1, last paragraph and note 28 -----	1,2,6
A	DE,A,23 33 534 (EASTMAN KODAK CO.) 24 January 1974 see the whole document -----	1-6
A	DE,A,27 01 591 (MERCK PATENT GMBH) 27 July 1978 cited in the application see examples 5-8 -----	1-6
A	EP,A,0 270 243 (CHISSO CORPORATION) 8 June 1988 see page 7-8 -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter Application No  
PCT/EP 95/03002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0431934	12-06-91	AU-B- 627384	20-08-92
		AU-B- 6779490	13-06-91
		CA-A- 2031706	07-06-91
		JP-A- 6016593	25-01-94
-----			
DE-A-2333534	24-01-74	US-A- 3872140	18-03-75
		CA-A- 992737	13-07-76
		FR-A, B 2236557	07-02-75
		GB-A- 1431281	07-04-76
		JP-A- 49056888	03-06-74
-----			
DE-A-2701591	27-07-78	AT-B- 354534	10-01-79
		CH-A- 638178	15-09-83
		FR-A, B 2377376	11-08-78
		GB-A- 1579202	12-11-80
		JP-C- 1199441	05-04-84
		JP-A- 53090251	08-08-78
		JP-B- 58033224	18-07-83
		NL-A- 7800465	18-07-78
		US-A- 4154697	15-05-79
-----			
EP-A-0270243	08-06-88	JP-B- 7055157	14-06-95
		JP-A- 63119693	24-05-88
		JP-B- 7084412	13-09-95
		JP-A- 63126842	30-05-88
		DE-A- 3783327	11-02-93
		EP-A, B 0266217	04-05-88
		EP-A, B 0270244	08-06-88
		US-A- 4882084	21-11-89
		US-A- 4916074	10-04-90
US-A- 4827052	02-05-89		
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter Aktenzeichen  
PC/EP 95/03002

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09K19/20 C09K19/30 C09K19/34 C09K19/12 C09K19/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 431 934 (MONTEDIPE S.R.L.) 12. Juni 1991 siehe das ganze Dokument ---	1,2,6
X	LIQUID CRYSTALS, Bd.13, Nr.4, 1993, LONDON GB Seiten 471 - 482 S. BONSIGNORE 'Influence of steric interactions and random side chain variations on the mesomorphic properties of bowlic mesogens' siehe das ganze Dokument --- -/--	1,2,6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.12.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd.113, Nr.23, 1991, WASHINGTON, DC US Seiten 8577 - 8583 DAVID M. COLLARD 'Structure-property relationships for the thermal phase behavior of dicotic liquid crystals: the effect of branching and unsaturation in the side chains of disklike molecules' see page 8582, column 1, last paragraph and note 28 ---	1,2,6
A	DE,A,23 33 534 (EASTMAN KODAK CO.) 24. Januar 1974 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	DE,A,27 01 591 (MERCK PATENT GMBH) 27. Juli 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 5-8 ---	1-6
A	EP,A,0 270 243 (CHISSO CORPORATION) 8. Juni 1988 siehe Seite 7-8 -----	1-6

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung in der zur selben Patentfamilie gehören

Inter Aktenzeichen

PC 1/EP 95/03002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0431934	12-06-91	AU-B- 627384	20-08-92
		AU-B- 6779490	13-06-91
		CA-A- 2031706	07-06-91
		JP-A- 6016593	25-01-94
-----			
DE-A-2333534	24-01-74	US-A- 3872140	18-03-75
		CA-A- 992737	13-07-76
		FR-A, B 2236557	07-02-75
		GB-A- 1431281	07-04-76
		JP-A- 49056888	03-06-74
-----			
DE-A-2701591	27-07-78	AT-B- 354534	10-01-79
		CH-A- 638178	15-09-83
		FR-A, B 2377376	11-08-78
		GB-A- 1579202	12-11-80
		JP-C- 1199441	05-04-84
		JP-A- 53090251	08-08-78
		JP-B- 58033224	18-07-83
		NL-A- 7800465	18-07-78
		US-A- 4154697	15-05-79
-----			
EP-A-0270243	08-06-88	JP-B- 7055157	14-06-95
		JP-A- 63119693	24-05-88
		JP-B- 7084412	13-09-95
		JP-A- 63126842	30-05-88
		DE-A- 3783327	11-02-93
		EP-A, B 0266217	04-05-88
		EP-A, B 0270244	08-06-88
		US-A- 4882084	21-11-89
		US-A- 4916074	10-04-90
US-A- 4827052	02-05-89		
-----			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**